

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-109218

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F	8/00	M J A		
	4/656	M F G		
	10/00			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-248193

(22) 出願日 平成6年(1994)10月13日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 木 岡 護

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 古 城 真 一

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 (A) 固体状チタン触媒成分 (a) と、有機アルミニウム化合物 (b) とから形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、式 $P-A1R^1R^2$ (P は $CH_2=CHR^3$ で示されるオレフィンを (共) 重合させる重合体であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素原子数が1~10の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子) で表される末端修飾ポリオレフィンを製造する工程、

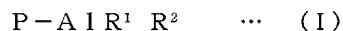
(B) 前記工程 (A) で得られた末端修飾ポリオレフィンの $-A1R^1R^2$ 基と官能基構造を有する化合物等との置換反応を行い式 $P-X$ (P は前記と同様、 X は官能基) で表されるポリオレフィンを製造する工程、を含むことを特徴とする末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法。

【効果】 末端に官能基を有するポリオレフィンを工業的に製造することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) チタンおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分 (a) と、有機アルミニウム化合物触媒成分 (b) または前記 (a) と前記 (b) と有機 Si 化合物 (c) とから形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、下記式 (I) で表される末端修飾ポリオレフィンを製造する工程、



(式中、P は $CH_2=CHR^3$ (R^3 は炭素原子数が 1 ~ 10 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子) で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して炭素原子数が 1 ~ 10 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子である)

(B) 前記工程 (A) で得られた末端修飾ポリオレフィンの $-AIR^1R^2$ 基と官能基構造を有する化合物との置換反応を行うか、または、前記工程 (A) で得られた末端修飾ポリオレフィンの $-AIR^1R^2$ 基を加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解することにより下記式 (II) で表されるポリオレフィンを製造する工程、



(式中、P は $CH_2=CHR^3$ (R^3 は炭素原子数が 1 ~ 10 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子) で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖であり、X は官能基または 1 以上の官能基を有する基である) を含むことを特徴とする末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法。

【請求項 2】 前記式 (I) 中の P が、20 個以上のオレフィンを単独重合または共重合させて得られるポリマー鎖である請求項 1 に記載の末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法。

【請求項 3】 前記工程 (A) において 70℃ 以上の重合温度でオレフィンを重合させる請求項 1 または 2 に記載の末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法。

【請求項 4】 前記式 (II) 中の X が、 $-COOR$ 、 $-OR$ (R は炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基または水素原子) またはハロゲンである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法。

【請求項 5】 前記式 (II) で表されるポリオレフィンの M_w/M_n が 3 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法。

【請求項 6】 前記工程 (A) において水を添加しないことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法。

【請求項 7】 前記式 (I) 中の P が、50 ~ 100 個

2

のオレフィンを単独重合または共重合させて得られるポリマー鎖である請求項 1 に記載の末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】 末端に官能基を有するポリオレフィンは、たとえばポリマーブレンドの相溶化剤、塗料の塗装性改良剤、ポリオレフィンの塗装性改良や接着性の改良、分子設計の際の原料として有用である。

【0003】 このような末端に官能基を有するポリオレフィンを製造する方法としては、たとえば特開平 63-113003 号公報には、リビング重合を利用する方法が記載されている。この方法は、重合工程を低温で行わねばならないため、生産性が悪く、工業的な量産を考えると高コストとなった。

【0004】 また、特開平 2-218705 号公報には、 $P-ZnRR'$ で表される末端修飾ポリオレフィンを製造する工程 (a) と、 $-ZnRR'$ を官能基に置換する工程からなる $P-X$ で表される末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法が開示されている (但し、P はポリマー鎖であり、R および R' は炭化水素基であり、X は官能基である)。しかしながら、前記工程 (a) は 15 ~ 25℃ 程度の低温で行わなければならない、生産性が悪く工業的な量産を考えるとコスト高となることが予想された。

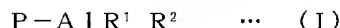
【0005】

【発明の目的】 本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、末端に官能基を有するポリオレフィンを工業的に有利な方法で製造する製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】 本発明に係る末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法は、

(A) チタン、ハロゲンおよびマグネシウムを必須成分とする固体状チタン触媒成分 (a) と、有機アルミニウム化合物触媒成分 (b) とから形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、下記式 (I) で表される末端修飾ポリオレフィンを製造する工程、



(式中、P は $CH_2=CHR^3$ (R^3 は炭素原子数が 1 ~ 10 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子) で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して炭素原子数が 1 ~ 10 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子である)

(B) 前記工程 (A) で得られた末端修飾ポリオレフィ

3

ンの $-A1R^1R^2$ 基と官能基構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解するか、または、前記工程(A)で得られた末端修飾ポリオレフィンの $-A1R^1R^2$ 基を加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解することにより下記式(II)で表されるポリオレフィンを製造する工程、



(式中、Pは $CH_2=CHR^3$ (R^3 は炭素原子数が1~10の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子)で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖であり、Xは官能基または1以上の官能基を有する基である)を含むことを特徴とする末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法。

【0007】本発明では、前記式(I)中のPが、20個以上のオレフィンを単独重合または共重合させて得られるポリマー鎖であることが望ましく、前記工程(A)において70℃以上の重合温度でオレフィンを重合させることが望ましい。また、前記式(II)中のXが、 $-COOR$ 、 $-OR$ (R は炭素原子数1~10の炭化水素基または水素原子)またはハロゲンであることが望ましく、前記式(II)で表されるポリオレフィンの M_w/M_n が3以上であることが望ましい。

【0008】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法について具体的に説明する。

【0009】本発明に係る末端に官能基を有するポリオレフィンの製造方法は、(A)固体状チタン触媒成分(a)と、有機アルミニウム化合物触媒成分(b)とから形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に末端修飾ポリオレフィンを製造する工程、(B)前記工程(A)で得られた末端修飾ポリオレフィンの末端基と官能基構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解するか、または、前記工程(A)で得られた末端修飾ポリオレフィンの末端基を加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解することにより下記式(II)で表されるポリオレフィンを製造する工程、



(式中、Pは $CH_2=CHR^3$ (R^3 は炭素原子数が1~10の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子)で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖であり、Xは官能基または1以上の官能基を有する基である)を含んでいる。

【0010】まず、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒について説明する。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する固体状チタン触媒成分(a)

4

は、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体を接触させることにより調製することができる。

【0011】固体状チタン触媒成分(a)の調製に用いられるチタン化合物として具体的には、たとえば、次式で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。



(式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、gは $0 \leq g \leq 4$ である)

このようなチタン化合物として、具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(On-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(Oiso-C_4H_9)Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(Oiso-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-2-エチルヘキシル)_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを挙げることができる。これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく、さらにテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらチタン化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。さらにこれらのチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

【0012】固体状チタン触媒成分(a)の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

【0013】ここで還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえばマグネシウム-炭素結合あるいはマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどを挙げることができる。これらマグネシウム化合物は、単独で用いることもできるし、後述する有機アルミニウム化合物と錯化合物を形成していてもよい。また、これらマグネシウム化合物は、液体であってもよく、固体であってもよいし、金属マグネシウムと対応する化合

物とを反応させることで誘導してもよい。さらに触媒調製中に上記の方法を用いて金属マグネシウムから誘導することもできる。

【0014】還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；
10 フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、*n*-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。

【0015】これら還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば、還元性を有するマグネシウム化合物を、ハロゲン、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有有機ケイ素化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、アルコール、エステル、ケトン、アルデヒドなどの活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

【0016】なお、本発明において、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物の外に、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、上記の化合物を2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0017】固体状チタン触媒成分(a)の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分(a)中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、
40 従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【0018】上述したマグネシウム化合物の中では、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、ハロゲン含有マグネシウム化合物がさらに好ましく、塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが特に好ましい。

【0019】本発明で用いられる固体状チタン触媒成分(a)は、上記のようなマグネシウム化合物と、前述したようなチタン化合物および必要に応じて電子供与体(i)を接触させることにより形成される。

【0020】固体状チタン触媒成分(a)の調製の際に用いられる電子供与体(i)としては、アルコール類、エステル類、エーテル類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシラン類などの含酸素電子供与体；アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアネート類などの含窒素電子供与体が挙げられる。

【0021】具体的には、アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどが挙げられる。

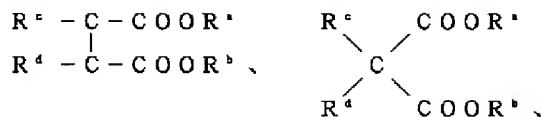
【0022】エステル類としては、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数が2
30 ~18の有機酸エステル；チタン酸エステル、バナジン酸エステル、ニオブ酸エステルおよびジルコニウム酸エステルなどの金属酸エステル；オルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸*n*-プロピル、オルトチタン酸*i*-プロピル、オルトチタン酸*n*-ブチル、オルトチタン酸*i*-ブチル、オルトチタン酸*n*-アミル、オルトチタン酸2-エチルヘキシル、オルトチタン酸*n*-オクチル、オルトチタン酸フェニルおよびオルトチタン酸シクロヘキシルなどのオルトチタン酸エステル；ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸*n*-プロピル、ポリチタン酸*i*-プロピル、ポリチタン酸*n*-ブチル、ポリチタン酸*i*-ブチル、ポリチタン酸*n*-アミル、ポリチタン酸2-エチルヘキシル、ポリチタン酸*n*-オクチル、ポリチタン酸フェニルおよびポリチタン酸シクロヘキシルなどのポリチタン酸エステル；チタン酸エステルのチタンをバナジウム、ニオブまたはジルコニウムに置換えたバナジン酸エステル、ニオブ酸エステルおよびジルコニウム酸エステルなどが挙げられる。

【0023】さらにエステル類として、下記式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを挙げることができる。
50

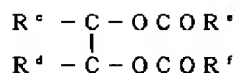
7

【0024】

【化1】



または



【0025】(式中、 R^a は置換または非置換の炭化水素基、 R^b 、 R^c 、 R^d は水素原子または置換または非置換の炭化水素基、 R^e 、 R^f は、水素原子あるいは置換または非置換の炭化水素基を示し、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、 R^c と R^d とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基 $R^a \sim R^f$ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、 $C-O-C$ 、 $COOR$ 、 $COOH$ 、 OH 、 SO_3H 、 $-C-N-C-$ 、 NH_2 などの基を有する。) この

ような、多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

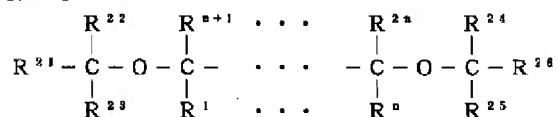
【0026】好ましい具体例としては、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、3,4-フランジカルボン酸ジブチルなどが

【0027】エーテル類としては、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素原子数が2~20のエーテルが挙げられる。

【0028】さらにエーテル類としてとしては、下記式で示されるポリエーテル化合物を挙げることができる。

【0029】

【化2】



【0030】(式中、 n は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{26}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{20}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には炭素以外の

8

原子が含まれていてもよい。)

このようなポリエーテル化合物の中では、1,3-ジエーテル類が好ましく、特に2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1,3-

10

ジメトキシプロパンが好ましい。

【0031】フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数が6~20のフェノールが挙げられる。

20

【0032】ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素原子数が3~15のケトンが挙げられる。

【0033】アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トリアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素原子数が2~15のアルデヒドが挙げられる。

【0034】有機酸ハライド類としては、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数が2~15の酸ハライドが挙げられる。

30

【0035】酸アミド類としては、酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミドが挙げられる。酸無水物類としては、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などを挙げることができる。

【0036】アミン類としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどを挙げることができる。

40

【0037】ピリジン類としては、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどを挙げることができる。これらの電子供与体(i)は2種以上併用することもできる。

【0038】また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体を接触させる際に、下記のような粒子状担体を用い、担体担持型の固体状チタン触媒成分(a)を調製することもできる。

【0039】このような担体としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 Zn_2O 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO およびスチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂などを挙げることができる。これら担体の中でも、好ましくは SiO 、 Al

50

O_3 、 MgO 、 ZnO 、 Zn_2O などを挙げることができ

【0040】なお上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。固体状チタン触媒成分(a)は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体(i)を接触させることにより製造することができ、公知の方法を含むあらゆる方法により製造することができる。

【0041】これら固体状チタン触媒成分(a)の具体的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体および炭化水素溶媒からなる溶液を、有機アルミニウム化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

【0042】(2) マグネシウム化合物と電子供与体からなる錯体を有機アルミニウム化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物および好ましくは電子供与体を接触反応させる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物および／または有機アルミニウム化合物と接触反応させてもよい。

【0043】(4) マグネシウム化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

【0044】(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。

【0045】(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。

【0046】(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

【0047】(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体を有機アルミニウム化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11) マグネシウム化合物と、電子供与体と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体および／または有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。

【0048】(12)還元能を有しない液状のマグネシウム

化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

【0049】(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11)あるいは(12)で得られる反応生成物に、電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

【0050】(15)マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体と、チタン化合物とを粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉砕する工程を含んでもよい。また、粉砕後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機アルミニウム化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

【0051】(16)マグネシウム化合物を粉砕した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉砕時および／または接触・反応時に電子供与体や、反応助剤を用いることが好ましい。

【0052】(17)上記(11)～(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(18)金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。

【0053】(19)有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体と反応させる方法。

【0054】(20)マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物および／または電子供与体とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。

【0055】(21)還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属(アルミニウム)複合体を析出させ、次いで、電子供与体およびチタン化合物を反応させる方法。

【0056】固体状チタン触媒成分(a)を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当り、チタン化合物は0.01～1000モル、好ましくは0.1～200モルの量で用いられる。必要に応じて用いられる電子供与体(i)はマグネシウム化合物1モル当り、0.01～5モル、好ましくは

0.1~1モルの量で用いられる。

【0057】このようにして得られる固体状チタン触媒成分(a)は、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを含む。この固体状チタン触媒成分(a)において、ハロゲン/チタン(原子比)は約2~200、好ましくは約4~100であり、電子供与体/チタン(モル比)は約0.01~100、好ましくは約0.2~10であり、マグネシウム/チタン(原子比)は約1~100、好ましくは約2~50であることが望ましい。

【0058】本発明で用いられる有機アルミニウム化合物触媒成分(b)としては、たとえば、下記式で示される化合物を例示することができる。



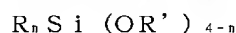
(式中、Rⁿは炭素原子数が1~12の炭化水素基を示し、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1~3である。)

具体的には以下のような化合物が挙げられる。

【0059】トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

【0060】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、前記固体状チタン触媒成分(a)、前記有機金属化合物触媒成分(b)に加えて前記電子供与体(i)および/または下記電子供与体(ii)を含んでいてもよい。

【0061】電子供与体(ii)としては、下記一般式で示される有機ケイ素化合物を挙げることができる。



(式中、RおよびR'は炭化水素基であり、0<n<4である)

このような有機ケイ素化合物として具体的には、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチル

ジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、p-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが挙げられる。

【0062】さらに、電子供与体(b)として、2,6-置換ピペリジン類、2,5-置換ピペリジン類、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類、1,3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換メチレンジアミン類などの含窒素電子供与体、トリエチルホスファイト、トリn-プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリn-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチルn-ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供与体、2,6-置換テトラヒドロピラン類、2,5-置換テトラヒドロピラン類などの含酸素電子供与体を用いることもできる。

【0063】上記のような電子供与体(ii)は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。本発明では前記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、下記式(I)で表される末端修飾ポリオレフィンを製造する工程(A)を行う。



式中、PはCH₂=CHR³で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である。R³は、炭素原子数が1~10の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子である。

【0065】このようなCH₂=CHR³で示されるオレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、ブテンなどが挙げられる。R¹およびR²は、それぞれ独立して炭素原子数が1~10の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子である。

【0066】炭素原子数が1~10の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、デシル基などが挙げられる。本発明では、前記式(I)中のPが、20個以上のオレフィンを単独重合または共重合させて得られるポリマー鎖であることが望ましい。

【0067】上記式(I)で表される末端修飾ポリオレフィンの重合は、溶媒懸濁重合法、液体状オレフィンを溶媒とする懸濁重合法などによって行なわれる。溶媒懸濁重合を実施する際には、重合溶媒として、重合不活性な炭化水素を用いることができる。このような不活性炭化水素としては、具体的には、予備重合の際に示したよ

うな炭化水素が挙げられ、脂肪族炭化水素が好ましい。

【0068】この際用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの組み合わせが挙げられる。これらのうち、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0069】重合系内においては、固体状チタン触媒成分(a)は、重合容積1リットル当りチタン原子に換算して、通常は約0.0001~50ミリモル、好ましくは約0.001~10ミリモルの量で用いられる。有機金属化合物触媒成分(b)は、重合系中のチタン原子1モルに対し、通常1~2000モル、好ましくは2~1000モルの量で必要に応じて用いられる。

【0070】重合工程における、水素濃度はモノマー1モルに対して0~0.01モル、好ましくは0~0.005モル、より好ましくは0~0.001の量であることが好ましい。

【0071】重合温度は、通常、70℃以上、好ましくは80~150℃、より好ましくは85~140℃、特に好ましくは90~130℃の範囲であり、圧力は、通常、常圧~100kg/cm²、好ましくは常圧~50kg/cm²に設定される。重合は回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。

【0072】このようにして製造された上記式(I)で表される末端修飾ポリオレフィン通常スラリーとして得られる。次に、(1)前記工程(A)で得られた末端修飾ポリオレフィンの-A1R¹R²基と官能基構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解するか、または、(2)前記工程(A)で得られた末端修飾ポリオレフィンの-A1R¹R²基を加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解することにより下記式(II)で表されるポリオレフィンを製造する工程(B)を行う。

【0073】P-X … (II)

式中、Pは前記と同様である。Xは官能基または1以上の官能基を有する基であり、具体的には、-COOR、-OR(Rは炭素原子数1~10の炭化水素基または水素原子)またはハロゲンであることが望ましい。

【0074】前記工程(A)で得られた末端修飾ポリオレフィンの-A1R¹R²基と、官能基構造を有する化合物または加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応は、通常0~300℃、好ましくは10~200℃の温度で、0~100時間、好ましくは0.5~50時間行われる。

【0075】官能基構造を有する化合物としては、ハロゲンガス、メチルクロホルミエート、フタル酸クロラ

イドなどが挙げられる。また、加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物としては、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素などが挙げられる。

【0076】置換反応を行った後、加溶媒分解する際の温度は、通常0~100℃、好ましくは10~80℃の温度であり、加溶媒分解時間は、0~100時間、好ましくは0.5~50時間である。加溶媒分解に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、水などが挙げられる。

【0077】このようにして得られた前記式(II)で表されるポリオレフィンのMw/Mnは3以上、好ましくは3~15、より好ましくは4~14の範囲であることが望ましい。

【0078】

【発明の効果】本発明は、末端に官能基を有するポリオレフィンを工業的に有利な方法で製造する製造方法を提供することができる。

【0079】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0080】

【実施例1】

[固体状チタン触媒成分(A)の調製] 無水塩化マグネシウム20gとジオクチルフタレート11.88ml(0.03ミリモル)とを窒素雰囲気中、直径15mmのステンレス(SUS-32)製ボール2.8kgを収容した内容積800ml、内直径100mmのステンレス(SUS-32)製ボールミル円筒に装入し、8時間共粉碎を行い、活性化塩化マグネシウムを得た。該活性化塩化マグネシウム10gを十分に窒素置換したガラス製400mlの4つ口フラスコに移し、四塩化チタン150mlを加えてスラリーとし、攪拌下、80℃に昇温し、2時間、該温度で熱反応を行った。次に、あらかじめ80℃に加熱し、十分に窒素置換しておいたジャケット付フィルターで濾過して固体部を分離し、該固体部を80℃の精製デカンで1回、続いて室温のデカンで1回、さらに室温のヘキサンで3回洗浄することにより固体状チタン触媒成分(A)を得た。該固体状チタン触媒成分(A)はデカンスラリーとして保存した。

【0081】[末端修飾ポリオレフィン(B)の合成] 内容積1リットルのガラス製反応器を十分に窒素置換しておき、精製デカン500mlを加えた。液相部にプロピレンガスを50リットル/hで供給し、気相部の上部より剰余のガスをバージすることにより反応器内を大気圧と同圧に保った。次にオイルバスによって反応器内を加熱し、100℃となったところで、トリエチルアルミニウム3ミリモルとジフェニルジメトキシシラン0.3ミリモルと上記固体状チタン触媒成分(A)をチタン原子換算で0.05ミリモルとをこの順に装入し、該温

15

度に1時間保持して、かつ50リットル/h rでプロピレンガスを供給することにより1時間の重合反応を行った。次にプロピレンガスを窒素ガスに切り換えて、未反応のプロピレンガスをパージすることにより反応を終了し、末端修飾ポリオレフィン(B)を含むデカンスラリーを得た。

【0082】[末端に官能基を有するポリオレフィン(C)の合成] 上記にて得られたスラリーを60℃に保ち、窒素ガスを酸素ガスに切り換え、該温度を保ちながら20N-リットル/h rの速度で3時間供給し続けた後、少量の濃塩酸とメタノール2リットルとの混合液中に加えて攪拌した。30分間攪拌を行った後、さらにメタノール2リットルを加えて30分間の攪拌を行った。析出したポリマーをガラスフィルター(G3)で濾別し、メタノールで洗浄した後、60℃で8時間の減圧乾燥を行った。その結果、1.9gのポリマーが得られた。該ポリマーの分子量(ポリプロピレン換算)をGPCにより測定したところ、Mnが9800、Mwが99200であった。

【0083】該ポリマー150mgを120℃で0.5mlのヘキサクロブタジエンと0.1mlの重水素化ベンゼンとの混合物に溶解させて得たサンプルを¹³C-NMR(日本電子製JEOL GX-500)を用いて、以下の測定条件により125MHzで測定した。

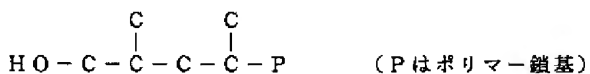
【0084】(測定条件)

プラスアングル; 45℃、
 プラスレピテーション; 4.2sec、
 スペクトルウィデス; 7500Hz、
 スキャン回数; 20000、
 温度; 110℃、
 データポイント; 64KB。

【0085】δ(ppm)=67.8にヒドロキシル基(HO-)に隣接するイソブチル基構造のポリプロピレン末端の2級炭素に基づくピークが明確に認められた。すなわち、以下の構造の末端を有するポリプロピレンが存在することを確認した。

【0086】

【化3】



【0087】

【実施例2】

[末端に官能基を有するポリオレフィン(C)-2の合成] 実施例1に記載の方法で得られた末端修飾ポリオレフィン(B)のデカンスラリーを室温まで放冷し、N-メチルイミダゾール10ml(120ミリモル)を加えた。次いで、窒素ガスに代えて塩素ガスを供給し、発熱が認められなくなるまで攪拌を続けた後、少量の濃塩酸とメタノール2リットルの混合液に加えて30分間の

16

攪拌を行った。次いで、さらにメタノール2リットルを加えて30分間の攪拌を行い、析出したポリマーをガラスフィルター(G3)で濾別し、メタノールで洗浄した後、60℃で8時間の減圧乾燥を行った。得られたポリマーは2.1gであり、GPCにより分子量(ポリプロピレン換算)を測定したところ、Mnが9500、Mwが98700であった。

【0088】該ポリマー150mgを120℃で0.5mlのヘキサクロブタジエンと0.1mlの重水素化ベンゼンとの混合物に溶解させて得たサンプルを¹³C-NMR(日本電子製JEOL GX-500)を用いて、以下の測定条件により125MHzで測定した。

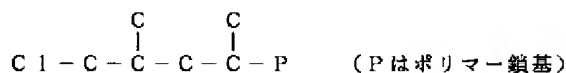
【0089】(測定条件)

プラスアングル; 45℃、
 プラスレピテーション; 4.2sec、
 スペクトルウィデス; 7500Hz、
 スキャン回数; 20000、
 温度; 110℃、
 データポイント; 64KB。

【0090】δ(ppm)=49.8にクロル基(Cl-)に隣接するイソブチル基構造のポリプロピレン末端の2級炭素に基づくピークが明確に認められた。すなわち、以下の構造を有するポリプロピレンが存在することを確認した。

【0091】

【化4】



【0092】

【実施例3】

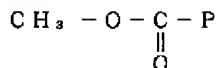
[末端に官能基を有するポリオレフィン(C)-3の合成] 実施例1で得られた末端修飾ポリオレフィン(B)のデカンスラリーを70℃に保ち、メチルクロホルミエート7.0ml(90ミリモル)を加えた後、窒素ガスの供給を停止して、攪拌下に8時間該温度に保持した。得られたスラリーを少量の濃塩酸とメタノール2リットルの混合液に加えて30分間の攪拌を行った。次いで、さらにメタノール2リットルを加えて30分間の攪拌を行い、析出したポリマーをガラス製フィルター(G3)で濾別し、メタノールで洗浄した後、60℃で8時間の減圧乾燥を行った。得られたポリマーは1.9gであり、GPCにより分子量(ポリプロピレン換算)を測定したところ、Mnが9700、Mwが99600であった。

【0093】該ポリマーをIR分光分析によって測定した結果、1735cm⁻¹におけるC=O伸縮振動帯が認められた。すなわち、以下の構造を有するポリプロピレンが存在することを確認した。

【0094】

17

【化5】



(Pはポリマー鎖基)

【0095】

【実施例4】

〔固体状チタン触媒成分(A)-2の調製〕無水塩化マグネシウム95.2g、デカン442mlおよび2-エチルヘキシルアルコール390.6gを、130℃で2時間加熱して均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸21.3gを添加し、さらに、130℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。このようにして得られた均一溶媒を室温に冷却した後、-20℃に保持した四塩化チタン200ml中にこの均一溶液の75mlを1時間にわたって滴下装入了。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル5.22gを添加し、これより2時間同温度にて攪拌保持した。2時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行った。

【0096】反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよび室温のヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

【0097】〔末端修飾ポリマー(B)-2の合成〕固体状チタン触媒成分(A)の代わりに固体状チタン触媒成分(A)-2を用い、重合反応を100℃で1時間行う代わりに95℃で20分間行ったこと以外は実施例1と同様に行い、末端修飾ポリマー(B)-2を含むデカンスラリーを得た。

【0098】〔末端に官能基を有するポリオレフィン(C)-4の合成〕上記にて得られたスラリーを60℃に保ち、窒素ガスを酸素ガスに切り換え、該温度を保ちながら20N-リットル/hrの速度で3時間供給し続けた後、少量の濃塩酸とメタノール2リットルとの混合液に加えて攪拌した。30分間攪拌を行った後、さらにメタノール2リットルを加えて30分間の攪拌を行った。析出したポリマーをガラスフィルター(G3)で濾別し、メタノールで洗浄した後、60℃で8時間の減圧乾燥を行った。その結果、13.3gのポリマーが得られた。該ポリマーの分子量(ポリプロピレン換算)をGPCにより測定したところ、Mnが10100、Mwが96500であった。

【0099】該ポリマー150mgを120℃で0.5mlのヘキサクロブタジエンと0.1mlの重水素化ベンゼンとの混合物に溶解させて得たサンプルを¹³C-NMR(日本電子製JEOL GX-500)を用いて、以下の測定条件により125MHzで測定した。

(測定条件)

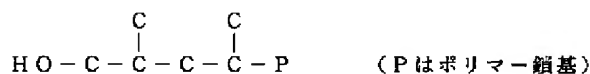
18

プラスアングル; 45℃、
 プラスレピテーション; 4.2sec、
 スペクトルウィデス; 7500Hz、
 スキャン回数; 20000、
 温度; 110℃、
 データポイント; 64KB。

【0100】δ(ppm)=67.7にヒドロキシル基(HO-)に隣接するイソブチル基構造のポリプロピレン末端の2級炭素に基づくピークが明確に認められた。すなわち、以下の構造の末端を有するポリプロピレンが存在することを確認した。

【0101】

【化6】



【0102】

【比較例1】

〔末端に官能基を有するポリオレフィン(C)-5の合成〕実施例1で得られた末端修飾ポリオレフィン(B)のデカンスラリーを少量の濃塩酸とメタノール2リットルの混合液に加えて30分間の攪拌を行った。次いで、さらにメタノール2リットルを加えて30分間の攪拌を行い、析出したポリマーをガラス製フィルター(G3)で濾別し、メタノールで洗浄した後、60℃で8時間の減圧乾燥を行った。得られたポリマーは1.8gであり、GPCにより分子量(ポリプロピレン換算)を測定したところ、Mnが9800、Mwが97400であった。

【0103】該ポリマーを実施例1を同様の方法で¹³C-NMRによって測定した結果、δ(ppm)=49~50付近及びδ(ppm)=67~68付近には2級炭素に基づくピークは認められなかった。

【0104】また、該ポリマーをIR分光分析によって測定した結果、C=O伸縮振動帯は認められなかった。

【0105】

【比較例2】

〔末端修飾ポリオレフィン(B)-3の合成〕トリエチルアルミニウム3ミリモルとジフェニルジメトキシシラン0.3ミリモルと固体状チタン触媒成分(A)をチタン原子換算で0.05ミリモルとをこの順序で装入する代わりに、ジエチル亜鉛10ミリモルとトリエチルアルミニウム3ミリモルとジフェニルジメトキシシラン0.3ミリモルと固体状チタン触媒成分(A)をチタン原子換算で0.05ミリモルとをこの順序で装入したこと以外は実施例1と同様に行い、末端修飾ポリオレフィン(B)-3を含むデカンスラリーを得た。

【0106】〔末端に官能基を有するポリオレフィン(C)-6の合成〕上記にて得られたスラリーを60℃に保ち、窒素ガスを酸素ガスに切り換えて該温度を保ち

ながら20N-リットル／hrの速度で3時間供給し続けた後、少量の濃塩酸とメタノール2リットルとの混合液中に加えて攪拌した。30分間攪拌を行った後、さらにメタノール2リットルを加えて30分間の攪拌を行っ

た。

【0107】その結果、ポリマーの析出は認められなかった。